

IChO 1984

Teorik sorular ve çözümler · Frankfurt am Main, Almanya Federal Cumhuriyeti · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1984/

Soru 1: ^{14}C ve $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ ile radyoaktif yaş tayini

A)

Karbon elementi, kararlı ^{12}C (atomların yüzde 98.90'ı) ve ^{13}C (atomların yüzde 1.10'u) izotoplarından oluşur. Ayrıca karbon, atmosferde kozmik ışınlar tarafından sürekli olarak CO_2 biçiminde oluşturulan ^{14}C radyoizotopunu ($t_{1/2} = 5730$ yıl) küçük bir oranda içerir. ^{14}C , doğal CO_2 döngüsü yoluyla ^{12}C ve ^{13}C izotoplarıyla karışır.

^{14}C 'ün bozunma hızı aşağıdaki bağıntıyla tanımlanır ($N = ^{14}\text{C}$ atomlarının sayısı; $t = \text{zaman}$; $\lambda = \text{bozunma sabiti}$):

$$\text{bozunma hızı} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

(1)'in integrali alındığında, radyoaktif bozunma için iyi bilinen (2) hız yasası elde edilir:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$N_0 = t = 0$ anındaki ^{14}C atomlarının sayısı

1.1 α ve $t_{1/2}$ (= yarı ömür) parametreleri arasındaki matematiksel ilişki nedir?

1.2 Doğal CO_2 döngüsünde yer alan karbonun bozunma hızının, gram karbon başına dakikada 13.6 bozunma olduğu bulunmuştur. Bir bitki (örneğin bir ağaç) öldüğünde artık CO_2 döngüsünde yer almaz. Bunun sonucunda karbonun bozunma hızı azalır.

1983 yılında, Vikinglere ait bir gemiden alınan bir odun parçası için gram karbon başına dakikada 12.0 bozunmalık bir bozunma hızı ölçülmüştür. Bu odun parçasının elde edildiği ağaç hangi yılda kesilmiştir?

1.3 Gram karbon başına dakikada 12.0 bozunma olarak ölçülen bozunma hızındaki hatanın, gram karbon başına dakikada 0.2 bozunma olduğunu varsayın. b) sorusundaki odunun yaşında buna karşılık gelen hata nedir?

1.4 Doğal CO_2 döngüsünde yer alan karbonun $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ izotop oranı nedir (1 yıl = 365 gün)?

B)

Stronsiyum ve rubidyum elementlerinin izotop bileşimleri aşağıdaki gibidir:

Stronsiyum: % 0.56 ^{84}Sr ; % 9.86 ^{86}Sr ; % 7.00 ^{87}Sr ; % 82.58 ^{88}Sr (bu izotopların tümü kararlıdır).

Rubidyum: % 72.17 ^{85}Rb (kararlı) ; % 27.83 ^{87}Rb (radyoaktif; $t_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ yıl).

^{87}Rb 'nin radyoaktif bozunması sonucunda ^{87}Sr oluşur.

Grönland'da hem stronsiyum hem de rubidyum içeren bir gnays (= silikat minerali) bulunur.

1.5 ^{87}Rb 'den ^{87}Sr oluşumunu zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlayan hız yasası denklemi nedir?

1.6 Gnays için $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotop oranının (kütle spektrometrisiyle belirlendiği şekliyle) ve $^{87}\text{Rb} : ^{86}\text{Sr}$ izotop oranının bilindiğini varsayın. Gnaysın yaşını hesaplamak için kullanılabilecek matematiksel ilişki nedir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1** α , bozunma sabiti λ olarak yorumlandığında,

$$\alpha = \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

- 1.2** Odun, 1983 yılında yaklaşık 1.03×10^3 yaşındaydı. Ağaç yaklaşık **MS 948** yılında kesilmiştir.
- 1.3** Yaş belirsizliği yaklaşık olarak

$$\Delta t \approx \pm 1.4 \times 10^2 \text{ years.}$$

kadardır.

- 1.4** İzotopların atom sayıları oranı

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

şeklindedir.

- 1.5** $P(t)$ ve $D(t)$, sırasıyla ^{87}Rb ve ^{87}Sr atomlarının sayıları olsun. Bu durumda

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}, \quad D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}),$$

burada $\lambda_{\text{Rb}} = \ln 2 / (4.7 \times 10^{10} \text{ yr})$ olarak tanımlanır.

- 1.6** Günümüzdeki izotop atom sayısı oranlarını

$$R = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t, \quad Q = \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t.$$

olarak tanımlayalım. Başlangıçtaki stronsiyum oranı R_0 olan kapalı bir sistem için,

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

Verilen stronsiyum bileşimi başlangıç bileşimi olarak alındığında $R_0 = 7.00/9.86 \approx 0.710$ elde edilir.

Çözüm

1.1

Bir yarı ömür sonunda başlangıçtaki radyoaktif atomların yarısı kalır:

$$\frac{N(t_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}.$$

Doğal logaritma alındığında

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2},$$

ve dolayısıyla

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

elde edilir. Karbon-14 için,

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \text{ yr}} = 1.20968 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}.$$

1.2

Aktivite, karbon-14 atomlarının sayısı ile orantılıdır:

$$A = \lambda_C N.$$

Dolayısıyla odunun özgül aktivitesi de aynı üstel yasaya uyar:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda_C t}.$$

Ağacın kesildiği anda $A_0 = 13.6 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ve 1983 yılında $A = 12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ alınırsa,

$$t = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \frac{13.6}{12.0} = 1034.68 \text{ yr}.$$

Buna karşılık gelen takvim yılı

$$1983 - 1034.68 = 948.32.$$

olur. Dolayısıyla, soruda belirtilen yaş tayini modeline göre ağaç yaklaşık olarak

$$948 \text{ MS.}$$

yılında kesilmiştir.

1.3

Başlangıç aktivitesini ve yarı ömrü sabit kabul ederek yaş formülünün ölçülen aktiviteye göre türevini alalım:

$$t(A) = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A}, \quad \frac{dt}{dA} = -\frac{1}{\lambda_C A}.$$

Buna göre, birinci mertebeden yaş belirsizliğinin büyüklüğü

$$\Delta t \approx \left| \frac{dt}{dA} \right| \Delta A = \frac{\Delta A}{\lambda_C A}.$$

olur. Değerler yerine konulduğunda

$$\Delta t = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \frac{0.2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}}{12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}} = 137.78 \text{ yr.}$$

elde edilir. Böylece

$$t \approx (1.03 \pm 0.14) \times 10^3 \text{ yr.}$$

Uç noktalar için tam hesaplama

$$t(12.2) = 898.04 \text{ yr}, \quad t(11.8) = 1173.62 \text{ yr},$$

ya da $1034.68^{+138.94}_{-136.64}$ yr sonucunu verir; bu, yaklaşık ± 140 yıl olarak yuvarlanan belirsizlikle uyumludur.

1.4

Doğal döngüye katılan 1.000 g karbonu ele alalım. Karbon-14'ün bozunma sabitini ters dakika birimine dönüştürelim:

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \times 365 \times 24 \times 60 \text{ min}} = 2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}.$$

Aktivitesi 13.6 min^{-1} olduğundan, karbon-14 atomlarının sayısı

$$N(^{14}\text{C}) = \frac{A}{\lambda_C} = \frac{13.6 \text{ min}^{-1}}{2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}} = 5.90913 \times 10^{10}.$$

olur. Karbon-14'ün çok küçük katkısı ihmal edilip izotopların molar kütlelerine yaklaşık değerler olarak kütle numaraları kullanıldığında, karbonun ortalama molar kütlesi

$$M_C = (0.9890 \times 12 + 0.0110 \times 13) \text{ g mol}^{-1} = 12.011 \text{ g mol}^{-1}.$$

olur. Standart Avogadro sabiti, $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, kullanılarak,

$$N(^{12}\text{C}) = 0.9890 \frac{1.000 \text{ g}}{12.011 \text{ g mol}^{-1}} N_A \approx 4.959 \times 10^{22}.$$

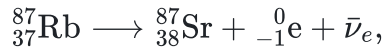
elde edilir. Böylece istenen atom sayıları oranı

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} = \frac{4.959 \times 10^{22}}{5.90913 \times 10^{10}} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

olur.

1.5

Rubidyum-87, beta eksi bozunması geçirerek stronsiyum-87'ye dönüşür:



burada $\bar{\nu}_e$ bir elektron antinötrinosudur. Kütle numarası 87 olarak kalır ve $37 = 38 - 1$ olduğundan yük korunur.

$P(t)$, rubidyum-87 atomlarının sayısını; $D(t)$ ise stronsiyum-87 atomlarının sayısını gösterebilir. Her ana atomun bozunmasıyla bir kararlı yavru atom oluşur. Kapalı bir sistemde,

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_{\text{Rb}}P, \quad \frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}}P, \quad \lambda_{\text{Rb}} = \frac{\ln 2}{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}.$$

$P(t) = P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}$ olduğundan,

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}.$$

Sıfır anından t anına kadar integral alındığında

$$D(t) - D_0 = \int_0^t \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} \tau} d\tau = P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}).$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}).$$

Burada D_0 , sistem oluştuğunda zaten mevcut olan stronsiyum-87'yi içerir.

1.6

Başlangıçtaki rubidyum-87 atomlarının sayısı, günümüzdeki sayısı kullanılarak ifade edilebilir:

$$P_0 = P(t) e^{\lambda_{\text{Rb}} t}.$$

Bu ifade yavru atomların birikim denkleminde yerine konulduğunda

$$D(t) = D_0 + P(t) (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1).$$

elde edilir. Stronsiyum-86 kararlıdır ve bu bozunmada ne üretilir ne de tüketilir. Bu nedenle atom sayısı, $S = N(^{86}\text{Sr})$, kapalı bir sistemde sabit kalır. S 'ye bölündüğünde

$$\frac{D(t)}{S} = \frac{D_0}{S} + \frac{P(t)}{S} (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1).$$

elde edilir. İzotop oranları cinsinden,

$$R = R_0 + Q (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1).$$

Yeniden düzenlendiğinde,

$$e^{\lambda_{\text{Rb}} t} = 1 + \frac{R - R_0}{Q},$$

dolayısıyla

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Rb}}} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

elde edilir. Verilen stronsiyum izotop bileşiminin başlangıç bileşimini temsil ettiği kabul edilirse,

$$R_0 = \frac{7.00}{9.86} = 0.709939 \dots,$$

ve istenen ilişki şu biçimi alır:

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left[1 + \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t - 7.00/9.86}{(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_t} \right].$$

Bu yaş, mineral sisteminin rubidyum ve stronsiyum alışverişine kapalı hâle gelmesinden bu yana geçen süreyi temsil eder.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Metal karboniller ve on sekiz elektron kuralı

Ludwig Mond, bu yüzyılın başından önce, ince toz hâlindeki nikelin karbon monoksitle tepkimeye girerek renksiz, çok uçucu bir sıvı olan tetrakarbonilnikel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, oluşturduğunu keşfetmiştir. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bileşimi, soy gaz kuralına ("EAN kuralı") bir örnektir.

Sorular:

2.1 On sekiz elektron kuralını (soy gaz kuralını) kullanarak $\text{Fe}(0)$ ve $\text{Cr}(0)$ 'ın ikili karbonil bileşiklerinin formüllerini öngörünüz.

2.2 On sekiz elektron kuralı, en basit ikili krom(0)-nitrozil bileşiği için hangi bileşimi öngörür?

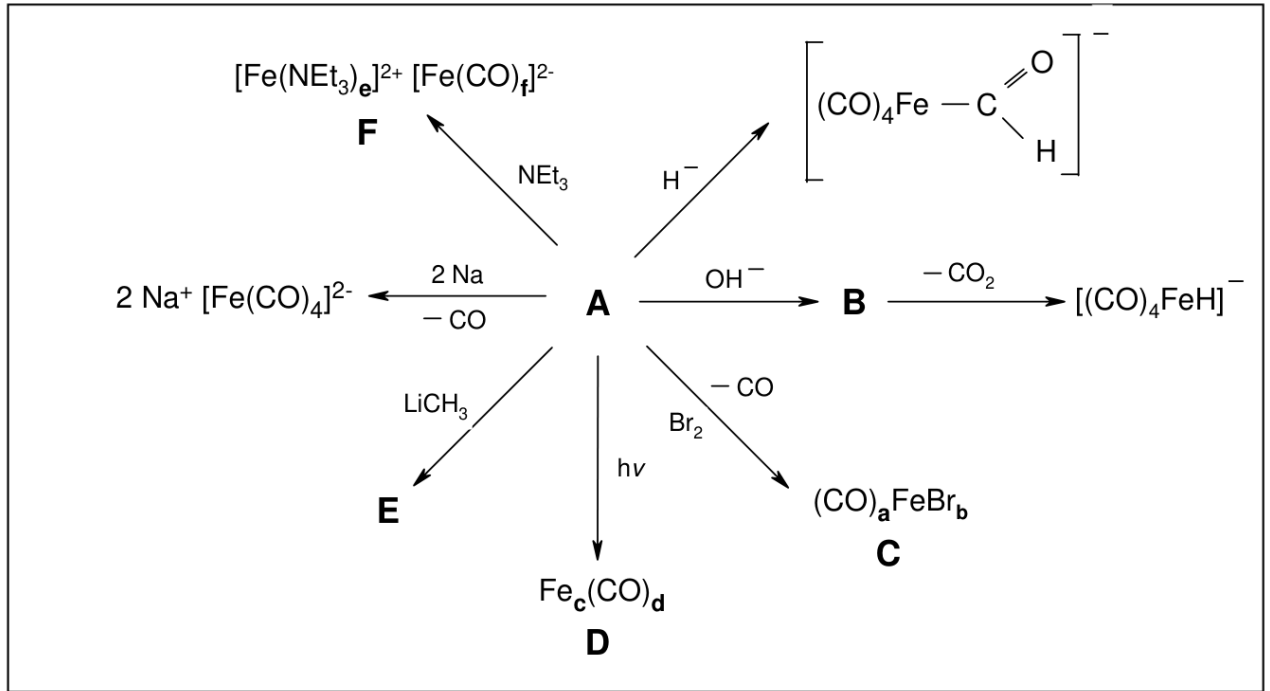
2.3 $\text{Mn}(0)$ ve $\text{Co}(0)$ 'ın neden $\text{M}(\text{CO})_x$ (M = metal) türünde tek çekirdekli karbonil kompleksleri olarak adlandırılan bileşikler yerine metal-metal bağı içeren bileşikler oluşturduğunu açıklayınız.

2.4 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ve $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ için yapılar öneriniz.

2.5 $\text{V}(\text{CO})_6$ ile a) ve d)'de belirtilen bileşiklerin diyamanyetik mi yoksa paramanyetik mi olduğunu belirtiniz.

2.6 Karbon monoksit ligandları neden metallere, boran katılma bileşiklerindeki bora (örneğin $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$; R = alkil) bağlandıklarından çok daha güçlü bağlanır?

2.7 Aşağıdaki tepkime şemasında **A - F** ile gösterilen bileşiklerin bileşimlerini belirleyiniz:



İpuçları:

a) **C**'nin analiz sonuçları şöyledir: C , 14.75 % ; Br , 48.90 % .

b) **D**, 30.70 % Fe içerir; molekül kütlesi 363.8 atomik kütle birimidir.

c) **F**'nin sentezinde aşırı miktarda trietilamin kullanılır. **F**, 5.782 % C ve 10.11 % N içerir.

2.8 Disproporsiyonlaşma tepkimesinde (g)'de verilen) neden bileşim izomeri $[\text{Fe}(\text{CO})_f]^{2+}[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_e]^{2-}$ yerine **F** bileşiği oluşur?

2.9 Elementel krom ve benzenden hazırlanan bir bileşik de on sekiz elektron kuralını sağlar.

i) Bu kompleksin formülünü çiziniz.

ii) Demir tozunun siklopentadienle tepkimesinden benzer yapıya sahip hangi kompleks elde edilir? Oluşum tepkimesinin kimyasal denklemini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

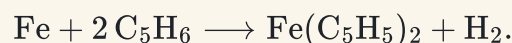
Adlar, SMILES gösterimleri ve ayrıntılı yapı açıklamaları çözümün ilgili kısımlarında verilmiştir.

- **2.1:** Demir pentakarbonil, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ve krom heksakarbonil, $\text{Cr}(\text{CO})_6$.
- **2.2:** Her doğrusal nitrozil üç elektron verici olarak sayıldığında tetranitrozilkrom, $\text{Cr}(\text{NO})_4$.
- **2.3:** Metallerin tek sayıdaki elektron sayıları, iki elektron veren karbonil ligandları eklenerek 18'e ulaşamaz. Metal-metal bağı, her metal için sayılan ek elektronu sağlar.
- **2.4:** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tetrahedraldır. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, bir Mn-Mn bağı ve on uç karbonil içerir. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 'in yaygın köprülü yapısında bir Co-Co bağı, altı uç karbonil ve iki köprü karbonil bulunur; köprüsüz bir izomeri de vardır.
- **2.5:** $\text{V}(\text{CO})_6$, bir eşleşmemiş elektron içerdiğinden paramanyetiktir. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ve $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ diyamanyetiktir.
- **2.6:** Metal-karbonil bağı, karbondan metale σ elektron bağışını ve metalden karbonile π geri bağışını bir araya getirir. Trialkilboranlar, benzer düzeyde geri bağış sağlayamaz.
- **2.7:**

Etiket	Bileşim
A	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
B	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COOH})]^-$, hidroksikarbonil grubuna bir Fe-C bağıyla bağlı
C	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$: $a = 4$, $b = 2$
D	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: $c = 2$, $d = 9$
E	$\text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$, bir asetil kompleksinin lityum tuzu
F	$[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+}[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$: $e = 6$, $f = 4$

F'nin belirlenmesi, basılı karbon yüzdesinin tutarsız olduğunun fark edilmesini gerektirir; hesaplanan değer 5.782% değil, **57.82%**'dir.

- **2.8:** **F**'de π -alıcı karboniller elektronca zengin demir(–II)'ye, amin vericiler ise demir(II)'ye bağlanır. Her iki iyon da 18 elektrona sahiptir; ligand dağılımının tersine çevrilmesi 14 ve 22 elektronlu iyonlar verir.
- **2.9(i):** Bis(benzen)krom, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, bir η^6, η^6 sandviç kompleksidir.
- **2.9(ii):** Ferrosen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, bir η^5, η^5 sandviç kompleksidir:



Çözüm

Aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimlerinde koordinatif bağlar için $\rightarrow$ ve $\leftarrow$ kullanılmıştır. Bir SMILES gösterimindeki formal yükler, tek başlarına metalin yükseltgenme basamaklarını belirtmez. Köprü karboniller, her iki metale de bağlı ve oksijene çift bağla bağlanmış karbon atomlarıyla gösterilmiştir. Sandviç kompleksler için bileşen SMILES gösterimlerine, sıradan SMILES gösterimlerinin yeterince ifade edemediği haptik bağlanmanın açık betimlemeleri eşlik etmektedir.

Sayısal kontroller için geleneksel atomik molar kütleler kullanılmıştır: C, 12.011; H, 1.008; N, 14.007; O, 15.999; Fe, 55.845 ve Br, 79.904; tümü g mol^{-1} birimindedir.

2.1

Nötr atom yöntemiyle elektron sayımında bir metal, grup numarası kadar elektron; her uç karbon monoksit ligandı ise iki elektron sağlar. Karbon monoksitin, CO, SMILES gösterimi $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ olup karbon üzerinden koordine olur.

Demir için:

$$8 + 2n = 18 \implies n = 5.$$

Dolayısıyla bileşik **demir pentakarbonil**, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, olup SMILES gösterimi $[\text{Fe}](\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ şeklindedir.

Yaygın koordinasyon geometrisi üçgen çift piramittir.

Krom için:

$$6 + 2n = 18 \implies n = 6.$$

Dolayısıyla bileşik **krom heksakarbonil**, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, olup SMILES gösterimi $[\text{Cr}](\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ şeklindedir.

Koordinasyon geometrisi oktahedraldir.

2.2

Azot monoksit veya nitrik oksit, NO, SMILES gösterimi $[\text{N}]=\text{O}$ olan, tek sayıda elektron içeren bir moleküldür. Doğrusal, N üzerinden bağlanmış bir nitrozil ligandı, nötr fragman yöntemiyle sayımda **üç elektron** sağlar.

Dolayısıyla,

$$6 + 3n = 18 \implies n = 4.$$

Öngörülen bileşik **tetranitrozilkrom**, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, olup bağlanma düzenini gösteren SMILES ifadesi $\text{O}=\text{N}[\text{Cr}](\text{N}=\text{O})(\text{N}=\text{O})\text{N}=\text{O}$ şeklindedir.

Elektron sayımı, $\text{Cr}-\text{N}-\text{O}$ birimlerinin doğrusal olduğunu varsayar; bu birimlerin bağ açıları bu SMILES gösteriminde kodlanmaz.

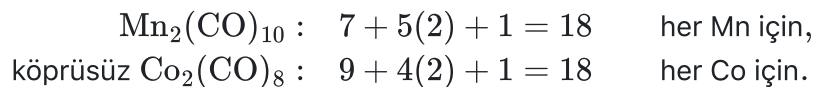
2.3

Mangan ve kobalt sırasıyla yedi ve dokuz elektron sağlar. Nötr, tek çekirdekli karboniller için gereken ligand sayıları şöyle olurdu:

$$\begin{array}{lll} \text{Mn:} & 7 + 2n = 18 & \implies n = 5.5, \\ \text{Co:} & 9 + 2n = 18 & \implies n = 4.5. \end{array}$$

Bu sayıların hiçbiri tam sayı değildir. Tek sayıdaki metal elektronlarına iki elektron vericiler eklenmesi, toplamı her zaman tek sayı olarak bırakır.

Bir metal–metal tek bağı, **her bir** metalin elektron sayımına bir elektron katkıda bulunur. Böylece dimerler şu koşulları sağlayabilir:



2.4

- **Tetrakarbonilnikel**, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, SMILES gösterimi $[\text{Ni}](<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})$.

Nikeli bir tetrahedronun merkezine, karbon üzerinden bağlanan dört karbonil ligandını ise köşelerine yerleştiriniz. Ni–C–O birimleri yaklaşık olarak doğrusaldır. Elektron sayısı $10 + 4(2) = 18$ 'dir.

- **Dimangan dekarbonil**, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, SMILES gösterimi $[\text{Mn}](<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})[\text{Mn}](<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})$.

Her mangana beş uç karbonil ligandı bağlanacak biçimde bir Mn–Mn tek bağı çiziniz. Diğer mangan da bir koordinasyon ortağı olarak sayıldığında her metal yaklaşık oktahedral koordinasyona sahiptir: dört ekvatoryal karbonil ve Mn–Mn bağının karşısında bir aksiyal karbonil. İki ekvatoryal ligand kümesi şaşırtmalı konumdadır; bu bağ doğrultusunda bakıldığında aralarında yaklaşık 45° vardır. Köprü karbonil bulunmaz.

- **Dikobalt oktakarbonil, köprülü biçim**, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, SMILES gösterimi $[\text{Co}]_{12}(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})[\text{Co}](<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})$ $(\text{C1=O})\text{C2=O}$.

Bir Co–Co bağı, her kobalta bağı üç uç karbonil ve karbon atomları her iki kobalt atomu arasında köprü oluşturan iki karbonil grubu çiziniz. Nötr sayımda her köprü karbonil, her metale bir elektron sağlar:

$$9 + 3(2) + 2(1) + 1 = 18.$$

Özellikle çözültide, **dikobalt oktakarbonilin köprüsüz bir izomeri** de bulunur. SMILES gösterimi $[\text{Co}](<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})[\text{Co}](<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})$ şeklindedir.

Her kobalt başına dört uç karbonil ve bir Co–Co bağı içerir. Diğer kobalt da sayıldığında, her metal yaklaşık üçgen çift piramit koordinasyonuna sahiptir. Her iki düzenleme de on sekiz elektron kuralını sağlar.

2.5

a) ve d)'ye yapılan göndermeler **2.1** ve **2.4** olarak yorumlanmıştır.

Vanadyum heksakarbonilin, $\text{V}(\text{CO})_6$, SMILES gösterimi $[\text{V}](<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})(<-\text{[C-]\#[O+]})$ şeklindedir.

Elektron sayısı şöyledir:

$$5 + 6(2) = 17.$$

Bir eşleşmemiş elektronu vardır ve bu nedenle paramanyetiktir.

Bileşik	Metal başına elektron sayısı	Manyetik davranış
$V(CO)_6$	17	Paramanyetik; bir eşleşmemiş elektron
$Fe(CO)_5$	18	Diyamanyetik
$Cr(CO)_6$	18	Diyamanyetik
$Ni(CO)_4$	18	Diyamanyetik
$Mn_2(CO)_{10}$	Mn–Mn bağı dâhil 18	Diyamanyetik
$Co_2(CO)_8$	Co–Co bağı ve varsa köprüler dâhil 18	Diyamanyetik

Son beş karbonilin temel hâllerinde elektronlar eşleşmiştir; dimerlerde metal–metal bağı, aksi hâlde tek sayıda elektron içeren fragmanlara ait elektronları eşleştirir.

2.6

Metal–karbonil bağlanmasının birbirini güçlendiren iki bileşeni vardır:

1. **σ bağı:** karbonil ligandının karbon üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, metalin uygun bir boş orbitaline bağışlanır.
2. **π geri bağı:** dolu metal orbitallerinden karbonil ligandının boş karşıt bağlayıcı π^* orbitallerine elektron yoğunluğu aktarılır.

Geri bağı, metal–karbon bağına güçlendirirken karbon–oksijen bağına zayıflatır.

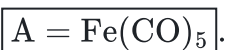
Bir **trialkilboran–karbon monoksit katılma bileşiği**, R_3B-CO , genel olarak $[B-](*)C\equiv O^+$ SMILES gösterimiyle ifade edilebilir; burada her * bir alkil grubunu belirtir.

Elektronca eksik bor atomu σ bağısını kabul eder, ancak benzer düzeyde geri bağı için gereken uygun dolu orbitallere sahip değildir. Bu nedenle, geçiş metali karbonillerinde bulunan ek kararlılık burada büyük ölçüde yoktur.

2.7

A — demir pentakarbonil

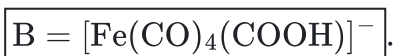
Hidrür katılma kolunda dört karbonil ligandı değişmeden kalırken bir karbonil, formil ligandına dönüşür. Sodyum kolunda da bir karbon monoksit molekülü açığa çıkarken bir tetrakarbonil anyonu oluşur. Her ikisi de şu bileşiği belirler:



Adı ve SMILES gösterimi 2.1'de verilmiştir.

B — tetrakarbonil(hidroksikarbonil)ferrat(0)

Hidroksit, koordine olmuş bir karbonilin karbon atomuna saldırarak bir hidroksikarbonil ligandı oluşturur:



SMILES gösterimi $OC(=O)[Fe-](C-)\#O^+)(C-)\#O^+)(C-)\#O^+)(C-)\#O^+)$ şeklindedir.

Bağlanma düzeni, oksijen üzerinden bağlanmış bir format grubu yerine $Fe-C(=O)-OH$ şeklindedir. Hidrojenin demire aktarılması eşliğinde karbon dioksit ayrılması, şemada gösterilen hidrürü verir.

C — dibromidotetrakarbonildemir(II)

$\text{Fe}(\text{CO})_a\text{Br}_b$ için analizden elde edilen karbon/brom atom oranı şöyledir:

$$\frac{a}{b} = \frac{14.75/12.011}{48.90/79.904} = 2.007 \approx 2.$$

Dolayısıyla $a \approx 2b$ olur. Karbonil nötr ve her bromido ligandının yükü -1 olduğundan, demirin yükseltgenme basamağı $+b$ 'dir. On sekiz elektron koşulu şöyledir:

$$(8 - b) + 2a + 2b = 18,$$

veya

$$2a + b = 10.$$

Bu bağıntılar birlikte şu sonucu verir:

$$\boxed{a = 4, \quad b = 2, \quad \text{C} = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2}.$$

SMILES gösterimi $[\text{Fe}](\text{Br})(\text{Br})(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])<-[C-]\#[O+]$ şeklindedir.

Koordinasyon oktahedraldir; verilen bileşim verileri cis/trans düzenini belirlemez.

Hesaplanan molar kütle ve yüzdeler şöyledir:

$$M = 55.845 + 4(28.010) + 2(79.904) = 327.693 \text{ g mol}^{-1},$$
$$w_{\text{C}} = 14.66\%, \quad w_{\text{Br}} = 48.77\%.$$

Analizden elde edilen oran ve elektron sayısı yukarıdaki formülü desteklemekle birlikte, bu değerler basılı değerlerden biraz farklıdır.

D — didemir nonakarbonil

Verilen molekül kütlesi, 363.8 g mol^{-1} molar kütleyle karşılık gelir. Demir atomlarının sayısı şöyledir:

$$c = \frac{0.3070(363.8 \text{ g mol}^{-1})}{55.845 \text{ g mol}^{-1}} = 1.99994 \approx 2.$$

Kalan kütle, karbonillerin sayısını belirler:

$$d = \frac{363.8 - 2(55.845)}{28.010} = 9.0007 \approx 9.$$

Bu nedenle

$$\boxed{\text{D} = \text{Fe}_2(\text{CO})_9}.$$

Yaygın yapının bir SMILES gösterimi $[\text{Fe}]123(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])[\text{Fe}](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(\text{C1}=\text{O})(\text{C2}=\text{O})\text{C3}=\text{O}$ şeklindedir.

Bu yapı bir Fe-Fe bağı, altı uç karbonil ve üç köprü karbonil içerir. Her demirin

$$8 + 3(2) + 3(1) + 1 = 18$$

elektronu vardır.

E — lityum asetil(tetrakarbonil)ferrat(0)

Metil nükleofili, hidrürün formil kompleksini vermesine benzer biçimde, koordine olmuş bir karbonilin karbonuna saldırır. Bir asetil ligandı oluşturur:



SMILES gösterimi [Li+].CC(=O)[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+] şeklindedir.

Asetil grubu, karbonil karbonu üzerinden bağlanır: Fe-C(=O)-CH3.

F — heksakis(trietilamin)demir(II) tetrakarbonilferrat(–II)

Karbonil anyonu için elektron sayımı şöyledir:

$$8 + 2 + 2f = 18,$$

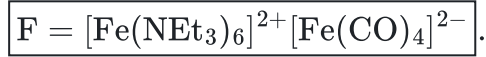
buradan $f = 4$ bulunur.

Demir(II) amin katyonu için,

$$8 - 2 + 2e = 18,$$

buradan $e = 6$ bulunur.

Dolayısıyla beklenen tuz şöyledir:



SMILES gösterimi [Fe+2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC.[Fe-2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+] şeklindedir.

İyonlar **heksakis(trietilamin)demir(II)** ve **tetrakarbonilferrat(–II)**'dir. Beklenen koordinasyon geometrileri sırasıyla oktahedral ve tetrahedraldır.

Azot analizi, e değerini bağımsız olarak kontrol eder. Trietilaminin molar kütlesi şöyledir:

$$M(\text{NEt}_3) = 101.193 \text{ g mol}^{-1}.$$

$f = 4$ için,

$$M_F = 223.730 + 101.193e \text{ g mol}^{-1},$$

dolayısıyla

$$\frac{14.007e}{223.730 + 101.193e} = 0.1011 \implies e = 5.9896 \approx 6.$$

Elde edilen formül için,

$$\begin{aligned} M_F &= 830.888 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_C &= \frac{40(12.011)}{830.888} \times 100 = 57.82\%, \\ w_N &= \frac{6(14.007)}{830.888} \times 100 = 10.11\%. \end{aligned}$$

Basılı **5.782% karbon değeri**, belirtilen ligand bileşimi için **olanaksızdır**. Her trietilamin azotu zaten altı karbon atomu gerektirirken, basılı yüzdeler şu sonucu verir:

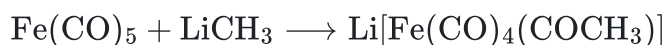
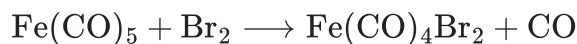
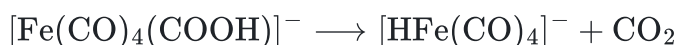
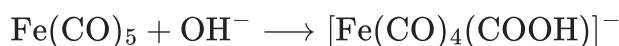
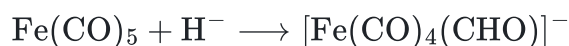
$$\frac{n_C}{n_N} = \frac{5.782/12.011}{10.11/14.007} \approx 0.667 < 6.$$

Ek karbonil ligandları bu oranı yalnızca artırır. Amaçlanan karbon yüzdesinin **57.82%** olduğu açıktır.

Tepkime şemasını betimlemek için gereken diğer türler şunlardır:

Tür	Ad	SMILES
NEt ₃	Trietilamin	CCN(CC)CC
LiCH ₃	Metillityum, iyonik gösterim	[Li+].[CH3-]
Br ₂	Brom	BrBr
OH ⁻	Hidroksit iyonu	[OH-]
H ⁻	Hidrür iyonu	[H-]
Na ⁺	Sodyum iyonu	[Na+]
CO ₂	Karbon dioksit	O=C=O
[Fe(CO) ₄ (CHO)] ⁻	Tetrakarbonil(formil)ferrat(0)	O=C[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]
[HFe(CO) ₄] ⁻	Tetrakarbonilhidridoferrat(0)	[H][Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

Tam denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Tümünde hem atomlar hem de yük korunur.

2.8

Disproporsiyonlaşma, iki demir(0) merkezini demir(II) ve demir(-II)'ye dönüştürür.

Karbon monoksit güçlü bir π -alıcı liganddır. Kendi π^* orbitallerine gerçekleşen önemli ölçüde geri bağış yoluyla elektronca zengin demir(-II)'yi kararlı kılar. Trietilamin ağırlıklı olarak bir σ -vericidir ve tercihen elektronca fakir demir(II) merkezini kararlı kılar.

Gözlenen ligand dağılımı ayrıca her iki iyon da 18 elektron sağlar:

$$[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+} : 8 - 2 + 6(2) = 18,$$

$$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-} : 8 + 2 + 4(2) = 18.$$

Önerilen ters dağılım ise şu sonuçları verirdi:

- Varsayımsal **tetrakarbonildemir(II) katyonu**, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2+}$, SMILES gösterimi $[\text{Fe}+2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]$:

$$8 - 2 + 4(2) = 14.$$

- Varsayımsal **heksakis(trietilamin)ferrat(-II) anyonu**, $[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2-}$, SMILES gösterimi $[\text{Fe}-2](<-N(\text{CC})(\text{CC})\text{CC})(<-N(\text{CC})(\text{CC})\text{CC})(<-N(\text{CC})(\text{CC})\text{CC})(<-N(\text{CC})(\text{CC})\text{CC})(<-N(\text{CC})(\text{CC})\text{CC})(<-N(\text{CC})(\text{CC})\text{CC})$:

$$8 + 2 + 6(2) = 22.$$

Dolayısıyla hem ligandların elektronik tercihleri hem de elektron sayımı **F'**yi destekler.

2.9(i)

SMILES gösterimi c1ccccc1 olan benzen, C_6H_6 , halkadaki altı karbon atomunun tamamı üzerinden koordine olduğunda altı elektron sağlar.

Krom altı elektron sağlar; dolayısıyla iki benzen ligandı şu toplamı verir:

$$6 + 2(6) = 18.$$

Kompleks **bis(η^6 -benzen)krom(0)**, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, olup bileşen SMILES gösterimi $[\text{Cr}].\text{c1ccccc1}.\text{c1ccccc1}$ şeklindedir.

Çizmek için kromu birbirine paralel, düzlemsel iki benzen halkasının tam ortasına, metal ve her iki halkanın merkezi halkalara dik tek bir eksen üzerinde olacak biçimde yerleştiriniz. Her halka, altı karbonlu π sisteminin tamamı üzerinden bağlanır. Bileşen SMILES gösterimi bu η^6 etkileşimlerini kodlamaz.

Biçimsel oluşum denklemi şöyledir:



2.9(ii)

Siklopenta-1,3-dienin, C_5H_6 , SMILES gösterimi C1C=CC=C1 şeklindedir. Protonunu kaybetmiş ligandı, altı π elektronu veren **siklopentadienil anyonu**, C_5H_5^- , olup SMILES gösterimi $[\text{CH-}]1\text{cccc1}$ şeklindedir.

Benzer sandviç kompleks **ferrosen** veya **bis(η^5 -siklopentadienil)demir(II)**'dir:



Bileşen SMILES gösterimi $[\text{Fe}+2].[\text{CH-}]1\text{cccc1}.[\text{CH-}]1\text{cccc1}$ şeklindedir.

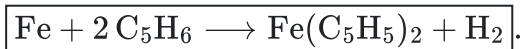
Demiri birbirine paralel, düzlemsel, beş üyeli iki halkanın arasına, metal halkaların merkezlerini birleştiren doğru üzerinde olacak biçimde çiziniz. Her halka, beş karbon atomunun tamamı üzerinden koordine olur. Soru, halkaların birbirlerine göre belirli bir dönme yöneliminde olmasını gerektirmez.

İki anyonik ligand bulunduğundan demir biçimsel olarak demir(II)'dir; böylece

$$(8 - 2) + 2(6) = 18$$

elektron elde edilir.

Denkleştirilmiş oluşum denklemi şöyledir:



Gaz hâlindeki yan ürün **moleküler hidrojen**, H_2 , olup SMILES gösterimi $[\text{H}][\text{H}]$ şeklindedir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Renkli bir zayıf asidin pKa değerinin spektrofotometrik olarak belirlenmesi

Toplam derişimi 2×10^{-2} M olan bir zayıf asit, pH = 8.8 olan bir tampon çözeltide çözülmüştür. Bu asidin A^- anyonu renklidir ve molar onluk soğurma katsayısı ε , $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ değerindedir. Çözeltinin kalınlığı 1.0 cm olan bir l tabakası, gelen ışık şiddetinin I_o yüzde 60'ını soğurur.

3.1 Ekstinksiyon ile soğurucu tabakanın kalınlığı arasındaki ilişkiyi veren denklem nedir?

3.2 Tampon çözeltideki asit anyonunun derişimi ne kadardır?

3.3 Asidin pK_a değeri ne kadardır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1** $E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \varepsilon cl$; ε için belirtilen birimler kullanıldığında $c = [A^-]$, mol cm^{-3} birimindedir.
- **3.2** $[A^-] \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.3** $pK_a \approx 7.5$ (hesaplanan değer 7.54).

Çözüm

3.1

Beer–Lambert yasası, ekstinksiyon (absorbans) E ile soğurucu türün derişimi c ve optik yol uzunluğu l arasındaki ilişkiyi verir:

$$E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \varepsilon cl.$$

Eşdeğer olarak,

$$I = I_o 10^{-\varepsilon cl}.$$

Burada I_o ve I , sırasıyla gelen ve geçen ışığın şiddetleridir. ε , $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ biriminde ve l , cm biriminde olduğunda, derişim mol cm^{-3} biriminde ifade edilmelidir; böylece E boyutsuz olur.

3.2

Gelen ışık şiddetinin yüzde 60'ı soğurulduğundan, yüzde 40'ı geçer:

$$\frac{I}{I_o} = 0.40, \quad E = -\log_{10}(0.40) = 0.397940.$$

Dolayısıyla,

$$[A^-] = \frac{E}{\varepsilon l} = \frac{0.397940}{(2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})(1.0 \text{ cm})} = 1.89495 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}.$$

1 L = 10³ cm³ eşitliği kullanıldığında,

$$[A^-] = 1.89495 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

3.3

Ayrışmamış zayıf asidi HA, eşlenik bazını ise A⁻ ile gösterelim. Molekül yapıları belirtilmediğinden, bunlara özgül kimyasal adlar ve SMILES gösterimleri atanamaz.

Asidin ayrışma dengesi şöyledir:



burada H⁺, hidrojen iyonudur, [H⁺]. Derişim yaklaşımında,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Analitik derişim, aşağıdaki kütle denkliğini verir:

$$[HA] + [A^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Çıkarma işlemi sırasında ek basamaklar korunduğunda,

$$[HA] = 0.0200000 - 0.0189495 = 1.05048 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Denge ifadesinin logaritması alındığında,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right).$$

Böylece,

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= 8.8 - \log_{10} \left(\frac{1.89495 \times 10^{-2}}{1.05048 \times 10^{-3}} \right) \\ &= 8.8 - \log_{10}(18.039) \\ &= 7.5438. \end{aligned}$$

Sonuç olarak, verilen verilerle uyumlu bir hassasiyetle,

$$\boxed{\text{p}K_a \approx 7.5}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Gaz hâlindeki bir hidrokarbonun yanmasından formülünün belirlenmesi

Gaz hâlindeki bir hidrokarbonun C_xH_y 15 cm³'ü, 120 cm³ oksijenle karıştırılır ve tutuşturulur. Tepkimeden sonra yanma sonucu oluşan gaz karışımı, derişik sulu KOH çözeltisiyle çalkalanır. Gazların bir kısmı tamamen soğurulurken geriye 67.5 cm³ gaz kalır. Kalan gazın sıcaklığı ve basıncı, başlangıçtaki yanmamış karışımın sıcaklığı ve basıncıyla aynıdır.

4.1 Kalan gazın bileşimi nedir? Açıklayınız.

4.2 Bir hidrokarbon C_xH_y tamamen yakıldığında, hidrokarbonun molü başına madde miktarındaki değışim ne kadardır?

4.3 Deneyde kullanılan hidrokarbonun kimyasal formülü nedir?

Hesaplamanın adımlarını gösteriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** Kalan su buharı ihmal edildiğinde, geriye kalan gaz, hacmi 67.5 cm^3 olan oksijendir, O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$.
- **4.2:** Tüm yanma ürünleri hesaba katıldığında değişim, hidrokarbonun molü başına $\left(\frac{y}{4} - 1\right)$ mol olur. Su ve karbon dioksit uzaklaştırıldıktan sonra, ölçülen gaz miktarı hidrokarbonun molü başına $\left(1 + x + \frac{y}{4}\right)$ mol azalır.
- **4.3:** Olağan, kararlı ve gaz hâlindeki bir hidrokarbon olduğu yönündeki alışılmış varsayım altında, kastedilen hidrokarbon **etan**, C_2H_6 , SMILES CC , olur.

Çözüm

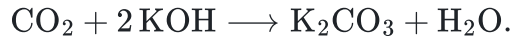
4.1

Tam yanma sonucunda karbon dioksit, CO_2 , SMILES $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, ve su, H_2O , SMILES O , oluşur:



Suyun, soğutma ve derişik sulu çözeltiyle temas yoluyla ölçülen gazdan uzaklaştırıldığı kabul edilir.

Karbon dioksit, potasyum hidroksit, KOH , SMILES $[\text{K}+] \cdot [\text{OH}-]$, tarafından soğurulur:



Oluşan tuz, iyonik SMILES gösterimi $[\text{K}+] \cdot [\text{K}+] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ olan potasyum karbonattır, K_2CO_3 .

Bu tam yanma modeline göre, kalan gazın ya artan oksijen ya da tepkimeye girmemiş hidrokarbon olması gerekir. Oksijen tükenmiş olsaydı, tepkimeye girmemiş hidrokarbonun hacmi, aynı sıcaklık ve basınçta başlangıç hacmi olan 15 cm^3 değerini aşamazdı.

$$67.5 \text{ cm}^3 > 15 \text{ cm}^3,$$

olduğundan oksijen fazlalıktadır. Hidrokarbon tamamen yanmış ve ürünler uzaklaştırıldıktan sonra geriye **oksijen** kalmıştır.

4.2

Bir mol hidrokarbon için, denkleştirilmiş yanma denkleminde

$$n_{\text{reactants}} = \left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{mol},$$

ve hem karbon dioksit hem de su hesaba katıldığında,

$$n_{\text{products}} = \left(x + \frac{y}{2}\right) \text{mol}.$$

elde edilir. Dolayısıyla, ürünlerin madde miktarından girenlerin madde miktarının çıkarılmasıyla tanımlanan değişim şöyledir:

$$\Delta n_{\text{total}} = \left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{mol} \quad \text{hidrokarbonun molü başına.}$$

Gaz hacmi deneyini yorumlamak için aşamalar birbirinden ayrılmalıdır:

Aşama	Hidrokarbonun molü başına gaz miktarındaki değişim
Suyun tamamının gaz hâlinde kaldığı yanma	$\left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{mol}$
Su uzaklaştırıldıktan sonra, karbon dioksit soğurulmadan önce	$-\left(1 + \frac{y}{4}\right) \text{mol}$
Hem su hem de karbon dioksit uzaklaştırıldıktan sonra	$-\left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{mol}$

Son ifade, ölçülen başlangıç ve son gaz hacimleri için geçerlidir.

4.3

Aynı sıcaklık ve basınçta gaz hacimleri madde miktarlarıyla orantılıdır. Tüketilen oksijenin hacmi şöyledir:

$$V_{\text{O}_2, \text{consumed}} = 120 - 67.5 = 52.5 \text{ cm}^3.$$

Buna göre, hidrokarbonun her bir molü

$$\frac{n_{\text{O}_2, \text{consumed}}}{n_{\text{hydrocarbon}}} = \frac{52.5 \text{ cm}^3}{15 \text{ cm}^3} = 3.5$$

mol oksijen tüketir. Yanma denkleminde,

$$x + \frac{y}{4} = 3.5,$$

dolayısıyla

$$4x + y = 14.$$

elde edilir. Eşdeğer olarak, ürünlerin uzaklaştırılmasından sonraki gaz hacmi azalması kullanılırsa,

$$1 + x + \frac{y}{4} = \frac{(15 + 120) - 67.5}{15} = 4.5.$$

Olağan, nötr bir hidrokarbon için x, y pozitif tam sayılardır ve hidrojen atomlarının sayısı en fazla $y = 2x + 2$ olabilir. Bu sınır $y = 14 - 4x$ ile birleştirildiğinde

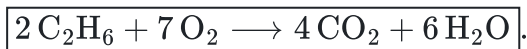
$$14 - 4x \leq 2x + 2 \implies x \geq 2,$$

elde edilirken, $y > 0$ koşulu $x \leq 3$ olmasını gerektirir. Dolayısıyla biçimsel olasılıklar şunlardır:

$$(x, y) = (2, 6) \quad \text{veya} \quad (3, 2).$$

Bunlar arasında C_2H_6 , olağan, kararlı ve gaz hâlindeki hidrokarbondur: **etan**, SMILES cc. Biçimsel alternatif olan C_3H_2 , bu temel analizin amaçlanan kapsamı dışında kalan, alışılmadık derecede reaktif veya yüksek gerilimli türler gerektirir.

Etan aşağıdaki denkleme göre yanar:



Hacim kontrolü şöyledir:

$$V_{\text{O}_2, \text{consumed}} = \frac{7}{2}(15 \text{ cm}^3) = 52.5 \text{ cm}^3,$$

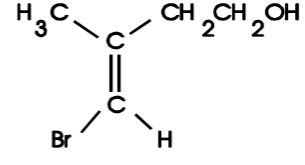
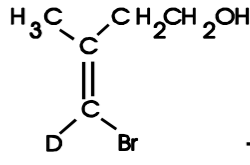
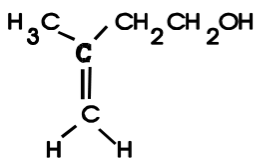
$$V_{O_2, \text{remaining}} = 120 - 52.5 = \boxed{67.5 \text{ cm}^3},$$

bu da ölçüm sonucunu tam olarak verir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Monodöteryumlu bir alkenin bromlanma-dehidrobromlanma tepkimelerinin stereokimyası

A'nın çift bağındaki diastereotopik metilen protonlarından biri seçici olarak döteryumla değiştirilmiştir. Bromlanma ve ardından gerçekleşen dehidrobromlanma sonucunda



döteryumlu ürün **B** ve döteryumsuz ürün **C** oluşur.

5.1 Verilen tepkime ürünlerinden monodöteryumlu **A** için hangi konfigürasyon çıkarılır?

5.2 Bu sorunun çözümü, tepkimenin formüllerle gösterilmesini ve neden yalnızca **B** ve **C**'nin oluştuğunun kısaca gerekçelendirilmesini gerektirir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1** Monodöteryumlu **A**, **(3Z)-4-döteriyo-3-metilbüt-3-en-1-ol** bileşiğidir, $\text{OCC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash[2\text{H}]$. Gösterilen yönelimde **D**, sağ alttaki hidrojenin yerini alır: D ve hidroksietil grubu çift bağı aynı tarafında bulunur.
- 5.2** Anti bromlanma, rasemik bir visinal dibromür verir. Ardından gerçekleşen anti eliminasyon şu ürünleri verir:
- HBr ayrılmasıyla: **B**, **(3Z)-4-bromo-4-döteriyo-3-metilbüt-3-en-1-ol**, $\text{OCC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}(\backslash\text{Br})[2\text{H}]$.
- DBr ayrılmasıyla: **C**, **(3E)-4-bromo-3-metilbüt-3-en-1-ol**, $\text{OCC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{Br}$.

Çözüm

5.1 Monodöteryumlu A'nın konfigürasyonu

İşaretlenmemiş başlangıç maddesi **3-metilbüt-3-en-1-ol** bileşiğidir, $\text{OCCC}(\text{C})=\text{C}$. Zincirini alkol ucundan başlayarak numaralandırın; böylece çift bağ C_3 ile C_4 arasında yer alır.

5.2 kısmında ortaya konan stereokimyasal tepkime dizisi, işaretlenmiş başlangıç maddesinde aşağıdaki düzenlenişi gerektirir:

Verilen çizimdeki konum	Süstituent
Sol üst, C ₃ üzerinde	CH ₃
Sağ üst, C ₃ üzerinde	CH ₂ CH ₂ OH
Sol alt, C ₄ üzerinde	H
Sağ alt, C ₄ üzerinde	D

E/Z ataması için:

- C₃ üzerinde, CH₂CH₂OH grubu CH₃ grubundan daha yüksek önceliğe sahiptir: ilk karbon atomlarındaki eşitlikten sonra, bağlı atom listeleri (C, H, H) ve (H, H, H) şeklindedir.
- C₄ üzerinde, D, H'den daha yüksek önceliğe sahiptir; çünkü daha ağır izotopa öncelik verilir.

Daha yüksek öncelikli gruplar aynı tarafta olduğundan monodöteryumlu **A**, *Z* konfigürasyonuna sahiptir.

5.2 Tepkime dizisi ve stereokimyasal açıklama

Bromlanma bir **anti katılma** tepkimesidir; ardından gerçekleşen E2 eliminasyonu ise ayrılan brom ile uzaklaştırılan hidrojen izotopunun **antiperiplanar** olmasını gerektirir.

Brom, BrBr, aşağıdaki denkleştirilmiş denkleme göre katılır:

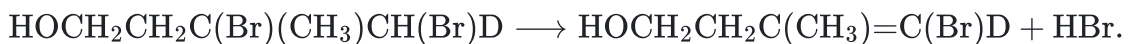


Her iki yüzden katılma, aşağıdaki enantiyomerlerden oluşan rasemik **3,4-dibromo-4-döteriyo-3-metilbütan-1-ol** verir:

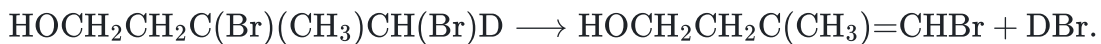
Enantiyomer	Stereokimyasal SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)	<chem>OCC[C@]([C](Br)[C@H](Br)[2H])</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)	<chem>OCC[C@]([C](Br)[C@@H](Br)[2H])</chem>

C₃'e bağlı brom, C₄'teki H veya D ile birlikte ayrılır. Aşağıdaki denklemlerde atom denkliğini göstermek için ayrılan asit açıkça yazılmıştır; bazik koşullarda baz bu asidi tutar.

Hidrojen bromür, Br, ayrılması **B**'yi verir:



Döteryum bromür, [2H]Br, ayrılması **C**'yi verir:



Stereokimyayı tam olarak izlemek için C₃'ten C₄'e **doğru bakılan bir Newman izdüşümü** kullanın. Enantiyomerlerden birinin erişilebilir bir konformasyonunda şu düzenleniş bulunur:

Karbon	Saat kadranındaki konumlarına göre süstituentler
Ön, C ₃	Br saat 12 konumunda; metil 8'de; hidroksietil 4'te
Arka, C ₄	Br saat 6 konumunda; H 10'da; D 2'de

Bu konumlar bir konformasyonu tanımlar; yukarıdaki SMILES gösterimleri belirli bir konformasyonu değil, konfigürasyonu kodlar.

H'nin uzaklaştırılması: Arkadaki grubu, H saat 6 konumuna, öndeki bromo göre anti konuma gelene kadar döndürün. Bu durumda arkadaki D saat 10 konumunda, arkadaki Br ise 2'de bulunur. Dolayısıyla eliminasyon, kağıttaki yönelime göre **D'nin sol altta, Br'nin sağ altta bulunduğu** ürünü verir: tam olarak **B**. Daha yüksek öncelikli grupları olan hidroksietil ve Br aynı tarafta olduğundan **B, Z konfigürasyonundadır**.

D'nin uzaklaştırılması: Bu kez arkadaki grubu, D saat 6 konumuna gelene kadar döndürün. Bu durumda arkadaki Br saat 10 konumunda, H ise 2'de bulunur. Eliminasyon, **Br'nin sol altta, H'nin sağ altta bulunduğu** ürünü verir: tam olarak **C**. Hidroksietil ve Br karşı taraflarda olduğundan **C, E konfigürasyonundadır**.

Her eliminasyonda baz, antiperiplanar H veya D'yi uzaklaştırır; ilgili bağın elektronları yeni $C_3=C_4$ π bağıni oluştururken C_3-Br bağı kopar ve **bromür iyonu**, $[Br^-]$, açığa çıkar.

Başlangıçtaki çift bağı yeniden oluşturan eliminasyon için iki seçenek vardır: H'nin veya D'nin uzaklaştırılması; her biri tek bir ürün geometrisini belirler. Ayna görüntüsü olan dibromür de aynı iki akiral alken ürünü verir. Böylece bu tepkime dizisi **B ve C'nin** oluşumunu açıklar. Başlangıç alkeninde D'nin karşı tarafa yerleştirilmesi, öngörülen her iki ürünün geometrisini de tersine çevirir ve verilen çizimlerle çelişir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Piroliz fraksiyonlarından elde edilen bir C₅ hidrokarbonu: dimerleşme, epoksitleme ve stereoizomerler

Teknik açıdan ilgi çekici bir C₅ hidrokarbonu olan **A**, benzen pirolizi fraksiyonunun ilk distilasyon ürünlerinden dimerleşme yoluyla ayrılır. Bu işlem, basınç altında 140–150 °C'ye ısıtılarak veya 100 °C'de birkaç saat boyunca ısıtılarak gerçekleştirilir. Ardından 200 °C'de damıtılarak ayrılır. **A'nın** nötr koşullarda (sodyum asetat ve sodyum karbonat), diklorometan içinde 20 °C'de peroksiasetik asitle işleme tabi tutulmasıyla **B** ürünü elde edilir. **B**, sulu sodyum karbonat çözeltisiyle tepkimeye girerek **C** ve **D** olmak üzere iki izomerik ürün (molekül formülü C₅H₈O₂) verir. Ana ürün **C**, üç farklı bağlanma ortamına sahip karbon atomları içerirken, az miktarda oluşan **D** ürününde beş farklı karbon atomu bulunur. **C** kiraldir.

6.1 A, B, C ve D'nin formüllerini stereokimyasal gösterimi dikkate alarak yazınız.

6.2 Yukarıda belirtilen ayırma işleminde kullanılan kimyasal tepkimenin adı nedir?

6.3 Dimerleşme tepkimesi için hangi stereokimyasal kurallar geçerlidir?

6.4 Dimerleşme ürününün yapısını veriniz.

6.5 B'den C ve D'nin oluşum mekanizmasını veriniz.

6.6 C ve D ne tür izomerlerdir?

6.7 C ve D'nin ilke olarak (sentezlenebilir olup olmadıklarına bakılmaksızın) kaç stereoizomeri mümkündür? Birbirleriyle olan stereokimyasal ilişkilerini belirtiniz. Yapı formüllerini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

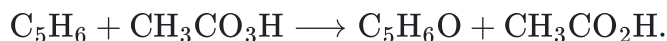
- **6.1**
- **A:** Siklopenta-1,3-dien, C_5H_6 : $C1=CC=CC1$.
- **B:** Siklopentadien monoepoksit, **6-oksabisiklo[3.1.0]heks-2-en**, C_5H_6O , $C1=CC[C@H]2O[C@@H]12$ ve $C1=CC[C@@H]2O[C@H]12$ rasemik çifti olarak.
- **C:** **trans-Siklopent-4-en-1,3-diol**, $C_5H_8O_2$, $O[C@@H]1C[C@@H](O)C=C1$ ve $O[C@H]1C[C@H](O)C=C1$ rasemik çifti olarak.
- **D:** **trans-Siklopent-3-en-1,2-diol**, $C_5H_8O_2$, $O[C@H]1[C@H](O)C=CC1$ ve $O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1$ rasemik çifti olarak.
- **6.2** Bir **Diels–Alder** $[4 + 2]$ **siklokatılma tepkimesi** ve ardından monomer geri kazanılırken gerçekleşen bir **retro-Diels–Alder tepkimesi**.
- **6.3** Her iki bileşende suprafasiyal katılma, dienofilin bağlı stereokimyasının korunması, bir **s-cis dien** ve **endo** katılma ürününün tercihli oluşumu.
- **6.4** Genellikle başlıca dimer, rasemik **endo-disiklopentadien**, $C_{10}H_{12}$ 'dir:
 $C1=C[C@@H]2[C@H]3C=CC[C@H]3[C@H]1C2$ ve onun enantiyomeri
 $C1=C[C@H]2[C@@H]3C=CC[C@@H]3[C@@H]1C2$.
- **6.5 C**, çift bağın yer değiştirdiği anti allilik S_N2' açılmasıyla; **D** ise doğrudan S_N2 epoksit açılmasıyla oluşur. Oluşan alkoksitlerin protonlanması diolleri verir.
- **6.6 C ve D, yapısal konum izomerleridir.**
- **6.7 C'nin** bağlanma düzenine sahip **üç stereoizomer** vardır: bir trans enantiyomer çifti ve bir cis mezo biçim. **D'nin** bağlanma düzenine sahip **dört stereoizomer** vardır: bir trans enantiyomer çifti ve bir cis enantiyomer çifti. Dolayısıyla **toplam yedi** stereoizomer vardır; bunlar aşağıda açıkça listelenmiştir.

Çözüm

6.1 — A, B, C ve D'nin belirlenmesi

Karakteristik tersinir dimerleşme, **A'nın siklopenta-1,3-dien** olduğunu gösterir. Konjuge dien sistemi, kendisinin başka bir molekülüyle kolaylıkla Diels–Alder tepkimesine girer.

Peroksiasetik asit, $CC(=O)OO$, bir çift bağı epoksitleyerek siklopentadien monoepoksit olan **B**'yi ve asetik asit, $CC(=O)O$, oluşturur:



Tepkime, diklorometan, $ClCCl$, içinde $20^\circ C$ 'de gerçekleşir. Nötr koşullar, epoksidin sonraki hidroliz aşamasına kadar korunmasını sağlar. Üç üyeli halkasındaki iki karbon–oksijen bağı, beş üyeli karbon halkasının aynı yüzünde yer alır. Akiral başlangıç dieninin iki yüzünden herhangi birine saldırı, **B'nin** iki enantiyomerini verir.

Hidroliz sırasında epoksida bir su molekülü, H_2O , katılır:



Bu denkleştirilmiş denklem, **C** ve **D'nin** oluşumlarının her biri için ayrı ayrı geçerlidir.

C için hidroksil gruplarını beş üyeli bir halkanın 1 ve 3 konumlarına, çift bağı ise 4 ve 5 konumları arasına yerleştiriniz. Karbon ortamları şöyledir:



Dolayısıyla tam olarak **üç farklı karbon ortamı** vardır. **trans** konfigürasyonu, bu karbon çiftlerinin yerlerini değiştiren iki katlı bir öz dönme simetri işlemine sahiptir, ancak kiraldir. Buna karşılık gelen cis konfigürasyonu mezodur. Bu nedenle, belirtilen kirallik **C'nin trans-siklopent-4-en-1,3-diol** olduğunu gösterir.

D için hidroksil grupları komşu 1 ve 2 konumlarında, çift bağı ise 3 ve 4 konumları arasında bulunur. Beş karbonun tümü farklıdır:

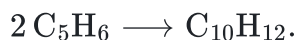
- Hidroksil taşıyan iki karbonun çift bağına göre konumları farklıdır.
- İki alken karbonunun komşu grupları farklıdır.
- Geriye kalan karbon bir metilen karbondur.

Epoksidin doğrudan anti açılması **trans-siklopent-3-en-1,2-diol** verir.

Gözlenen diollerden herhangi birini çizmek için bir hidroksil grubunu dolu kama, diğerini kesikli kama üzerinde gösteriniz. Her iki kamanın yönünü tersine çevirmek, onun enantiyomerini verir. Reaktifler ve koşullar akiral olduğundan ürünler rasemiktir; **C'nin kiral olduğu** ifadesi, tek tek moleküllerini belirtir.

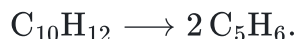
6.2 — Ayırmada kullanılan tepkime

Dimerleşme bir **Diels–Alder tepkimesidir**. Bir molekül konjuge dien olarak, diğer bir molekülün bir çift bağı ise dienofil olarak davranır:



Dimerleşme, belirtilen koşullarda gerçekleştirilir: 100 °C'de birkaç saat bekletme veya basınç altında 140–150 °C'ye ısıtma.

Ayrılan dimerin yaklaşık 200 °C'ye ısıtılması, ters yöndeki **retro-Diels–Alder tepkimesine** yol açar:



Yeniden oluşan uçucu monomer damıtılarak uzaklaştırılır.

6.3 — Stereokimyasal kurallar

İlgili kurallar şunlardır:

1. **Dien, s-cis düzenlenmesini benimsemelidir.** Siklopentadienin konjuge çift bağları zaten gerekli düzenlenmede bulunur.
2. **Isıl siklokatalıma, her iki bileşende de suprafasiyaldir.** İki yeni bağı da dienin aynı yüzünde ve dienofilin aynı yüzünde oluşur.
3. **Bağıl stereokimya korunur.** Dienofil üzerinde cis olan gruplar, katılma ürününde cis olarak kalır.
4. **Endo düzenlenmesi kinetik olarak tercih edilir.** Dienofilin geriye kalan doymamış kısmı, dienin oluşmakta olan bisiklik iskeletine doğru yönelerek elverişli ikincil orbital etkileşimlerine olanak sağlar.

6.4 — Dimerin yapısı

Ürün **endo-disiklopentadien**, sistematik adıyla **endo-trisiklo[5.2.1.0^{2,6}]deka-3,8-dien**'dir. İki enantiyomerik SMILES gösterimi Cevap 6.4'te verilmiştir.

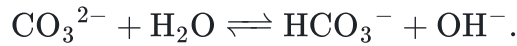
Yapısı şunları içerir:

- Bir norbornen iskeleti.
- Doymuş iki karbonlu köprü boyunca kaynaşmış bir siklopenten halkası.
- Geriye kalan iki karbon-karbon çift bağı.
- Kaynaşmış siklopenten halkasının norbornenin metilen köprüsüne göre **endo** yönelimi.

Trisiklik numaralandırmayı kullanarak kesin bir çizim yapmak için çift bağları $C_3 = C_4$ ve $C_8 = C_9$ konumlarına yerleştiriniz ve kaynaşmış siklopenten halkasını tek karbonlu köprüye doğru yönlendiriniz.

6.5 — C ve D'nin oluşum mekanizmaları

Karbonat iyonu, $[O-]C(=O)[O-]$, suyla kurduğu denge yoluyla hidroksit iyonu, $[OH-]$, sağlar. Hidrojen karbonat iyonu $O=C(O)[O-]$ biçimindedir:



Mekanizma için **B**'nin halka çevresindeki karbonlarını

$$b_1 - b_2 = b_3 - b_4 - b_5 - b_1,$$

şeklinde etiketleyiniz; epoksit oksijeni b_1 ile b_5 arasında köprü oluşturur. Epoksit oksijenini taşıyan yüzü üst yüz olarak adlandırınız.

C'nin oluşumu: allilik S_N2' açılması

Üç elektron çifti hareketi birlikte gerçekleşir:

1. Hidroksidin ortaklanmamış bir elektron çifti, alt yüzden b_3 'e saldırır.
2. $b_2 = b_3$ 'ün π elektronları, yeni $b_1 = b_2$ çift bağını oluşturur.
3. $b_1 - O$ bağı kırılır ve elektronları epoksit oksijenine geçer.

Başlangıçtaki epoksit oksijeni, alkoksit olarak b_5 'e bağlı kalır. b_3 'e gelen hidroksil grubu ona göre **trans** konumdadır. Protonlanma **C**'yi verir.

Temsili bir ara ürün **trans-3-hidroksisiklopent-4-en-1-olat**'tır:



Son halkada hidroksil grupları 1 ve 3 konumlarında, çift bağ ise 4 ve 5 konumları arasındadır.

D'nin oluşumu: doğrudan S_N2 açılması

Hidroksidin ortaklanmamış bir elektron çifti, alt yüzden epoksit karbonu b_1 'e saldırır. Aynı anda $b_1 - O$ bağı, bağ elektronları oksijene geçecek şekilde kırılır.

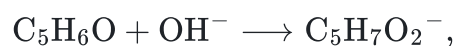
Bu, saldırıya uğrayan karbondaki konfigürasyonun ters dönmesine yol açar. Başlangıçtaki epoksit oksijeni b_5 'e bağlı kaldığından, iki oksijen sübstitüenti **trans** konumdadır. Başlangıçtaki $b_2 = b_3$ çift bağı yerinde kalır.

Temsili bir ara ürün **trans-2-hidroksisiklopent-3-en-1-olat**'tır:



Protonlanma **D**'yi verir.

Her iki yol için de denkleştirilmiş basamaklar şöyledir:





Proton aktarımı basamağında alkoksit oksijeni sudan bir proton alır ve bu su molekülünün O–H bağ elektronları kendi oksijenine geri döner. Böylece hidroksit yeniden oluşur. Net tepkime şöyledir:



6.6 — C ve D arasındaki ilişki

Bunlar **yapı izomerleri**, daha özel olarak **konum izomerleridir**:

- **C**, siklopent-4-en-1,3-diol bağlanma düzenine sahiptir.
- **D**, siklopent-3-en-1,2-diol bağlanma düzenine sahiptir.

Hidroksil taşıyan karbonlarının birbirleriyle bağlanma ilişkileri farklıdır; dolayısıyla **C** ve **D** birbirlerinin stereoizomerleri değildir.

6.7 — Olası tüm stereoizomerler

C için iki stereojenik merkez, bağlanma düzeni bakımından eşdeğerdir. Biçimsel olarak yazılan (*1R*, *3S*) ve (*1S*, *3R*) konfigürasyonları aynı mezo bileşiği tanımlar. Bu nedenle **üç** stereoizomer vardır.

Siklopent-4-en-1,3-diolün stereoizomeri	Stereokimyasal SMILES	Özellik
trans-(<i>1R</i> , <i>3R</i>)	<chem>O[C@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	Kiral
trans-(<i>1S</i> , <i>3S</i>)	<chem>O[C@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	Önceki biçimin enantiyomeri
cis-(<i>1R</i> , <i>3S</i>), (<i>1S</i> , <i>3R</i>) ile özdeş	<chem>O[C@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	Akiral, mezo

İki trans biçim enantiyomerdir. Cis mezo biçim, her bir trans biçimin diastereomeridir.

D için çift bağ, iki stereojenik merkezi bağlanma düzeni bakımından eşdeğer olmaktan çıkarır. Dört konfigürasyondan herhangi ikisini özdeş kılan bir simetri bulunmadığından **dört** stereoizomer vardır.

Siklopent-3-en-1,2-diolün stereoizomeri	Stereokimyasal SMILES	Özellik
trans-(<i>1R</i> , <i>2R</i>)	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Kiral
trans-(<i>1S</i> , <i>2S</i>)	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Önceki biçimin enantiyomeri
cis-(<i>1R</i> , <i>2S</i>)	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Kiral
cis-(<i>1S</i> , <i>2R</i>)	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Önceki biçimin enantiyomeri

D'nin her cis biçimi, her bir trans biçimin diastereomeridir. **D**'nin mezo biçimi yoktur.

Çizimlerde **cis**, iki hidroksil grubunun aynı yüzde olduğu; **trans** ise zıt yüzlerde oldukları anlamına gelir. Halka konformasyonları ilave konfigürasyonel stereoizomerler oluşturmaz.

$$\boxed{N_C = 3, \quad N_D = 4, \quad N_{\text{total}} = 7.}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: DNA: kütle, kodlama kapasitesi ve baz bileşimi

Deoksiribonükleik asit (DNA), tüm canlıların genetik programını temsil eder. İnsanın genetik programı 23 kromozoma bölünmüştür.

7.1 Dünya'dan Ay'a kadar uzanan (340,000 km) bir DNA ipliğinin kütlesini gram cinsinden hesaplayınız. 1 g kütle, 1,000 nükleotit çiftine karşılık gelir.

Bir nükleotit çiftinin (baz çiftinin) uzunluğu 0.34 nm'dir.

7.2 Bir insanın kromozom takımında kaç nükleotit çifti bulunduğunu tahmin ediniz. İnsan hücreleri, ortalama uzunlukları 300 amino asit olan 50,000 farklı proteini sentezleyebilir. DNA'nın yalnızca %2'si proteinleri kodlar.

7.3 M13 bakteriyofajının DNA'sı aşağıdaki baz bileşimine sahiptir:

A: %23, T: %36, G: %21, C: %20 (mol %)

Baz bileşimi, DNA'nın yapısı hakkında ne söyler?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 7.1:** 1,000 nükleotit çiftinin kütlesi 10^{-18} g olarak alındığında, $1 \times 10^{-3} \text{ g} = 1 \text{ mg}$.
- 7.2:** 23 kromozomluk takımında $\approx 2.3 \times 10^9$ nükleotit çifti; yuvarlanmamış tahmin 2.25×10^9 'dur.
- 7.3:** M13 DNA'sı **tek ipliklidir**: baz oranları, tamamen tamamlayıcı çift iplikli bir moleküle bağdaşmaz.

Çözüm

7.1

Basılı metinde verilen kütle değeri ("1 g") bir baskı hatasıdır; kastedilen ve resmî çözümde de kullanılan değer şudur:

$$m(1,000 \text{ nükleotit çifti}) = 10^{-18} \text{ g.}$$

Dünya–Ay uzaklığını nanometreye çevirelim:

$$L = 340,000 \text{ km} \times 10^{12} \frac{\text{nm}}{\text{km}} = 3.4 \times 10^{17} \text{ nm.}$$

Her nükleotit çifti uzunluğa 0.34 nm katkıda bulunduğundan, çift sayısı şöyledir:

$$N = \frac{3.4 \times 10^{17} \text{ nm}}{0.34 \text{ nm/pair}} = 1.0 \times 10^{18} \text{ çift.}$$

Dolayısıyla,

$$m = (1.0 \times 10^{18} \text{ çift}) \left(\frac{10^{-18} \text{ g}}{10^3 \text{ çift}} \right) = 1 \times 10^{-3} \text{ g.}$$

7.2

Her amino asit, üç nükleotitten oluşan bir kodon tarafından kodlanır. Dolayısıyla, 300 amino asit kalıntısı içeren bir protein için kodlayıcı iplikte yaklaşık

$$300 \times 3 = 900$$

nükleotit gerekir; bu da çift iplikli DNA'da **900 baz çiftine** karşılık gelir.

50,000 farklı protein için gereken toplam kodlayıcı uzunluk şöyledir:

$$N_{\text{coding}} = 50,000 \times 300 \times 3 = 4.5 \times 10^7 \text{ baz çifti.}$$

Bu, toplam DNA'nın $2\% = 0.02$ 'sini temsil eder:

$$0.02N_{\text{total}} = 4.5 \times 10^7.$$

Böylece,

$$N_{\text{total}} = \frac{4.5 \times 10^7}{0.02} = 2.25 \times 10^9 \approx \boxed{2.3 \times 10^9 \text{ baz çifti}}.$$

Bu, belirtilen 23 kromozomun tamamındaki toplamdır. Ek bir iki çarpanına gerek yoktur: bir baz çifti zaten her iki ipliğin birbirini tamamlayan nükleotitlerini içerir. Bu tahminin duyarlılık düzeyinde dur kodonları ihmal edilir.

7.3

Dört bazın adları aşağıda listelenmiştir; SMILES gösterimleri serbest bazları tanımlar.

Sembol	Baz	SMILES
A	Adenin	<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>
T	Timin	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem>
G	Guanin	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>
C	Sitozin	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

Tamamen tamamlayıcı çift iplikli DNA'da adenin timinle, guanin ise sitozinle eşleşir. Bu nedenle her iki iplik birlikte sayıldığında şu eşitlikler sağlanmalıdır:

$$n_A = n_T, \quad n_G = n_C.$$

Oysa verilen bileşim şu sonuçları verir:

$$x_A = 23\% \neq 36\% = x_T, \quad x_G = 21\% \neq 20\% = x_C.$$

Özellikle adenin ile timin arasındaki büyük fark, tamamen tamamlayıcı çift iplikli bir yapıyla bağdaşmaz. Dolayısıyla, yapı hakkında varılması beklenen sonuç şudur:

M13 DNA'sı tek ipliklidir.

Yalnızca bileşim, ipliğin halkasal mı yoksa doğrusal mı olduğunu belirlemez. Bu yüzdelerden DNA'nın eksiksiz bir SMILES gösterimi belirtilemez: nükleotit dizisi ve bağlanma düzeni eksiktir. SMILES ayrıca DNA'nın üç boyutlu konformasyonunu da belirtmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Ağrı kesici bir peptidin amino asit dizisi

Bir peptitteki amino asitlerin dizisi, kimyasal ve enzimatik yöntemlerin birlikte kullanılmasıyla belirlenebilir. Söz konusu peptit, insan vücudunda ağrı kesici olarak işlev görür.

a) Peptidin 6 M HCl içinde 110°C sıcaklıkta hidroliz edilmesinin ardından açığa çıkan amino asitlerin analizi, Gly, Leu ve aromatik amino asitler Phe, Tyr için 2 : 1 : 1 : 1 mol oranını vermiştir.

b) Peptidin 2,4-dinitroflorobenzen (DNFB) ile tepkimeye sokulmasının ardından hidroliz ve kromatografik analiz yapılmasıyla tirozin türevi elde edilmiştir.

c) Kimotripsin ile kısmi hidroliz sonucunda Leu, Tyr ve daha küçük bir peptit elde edilmiştir. Bu peptidin hidrolizinden sonra Gly ve Phe, 2 : 1 oranında saptanmıştır. Kimotripsin, aromatik bir amino asitten sonra gelen peptit bağı kesen bir proteazdır.

Sorular:

8.1 Verilen bilgilerden amino asit dizisini belirleyiniz.

8.2 Tirozinin DNFB ve dansil türevlerinin yapı formüllerini yazınız. Dansillemenin DNFB ile modifikasyona göre avantajı nedir?

Dansil, 5-N,N-dimetilaminonaftalen-4-sülfonil anlamına gelir.

8.3 Aynı biyolojik aktiviteyi gösteren benzer bir peptitte lösinin yerini metiyonin alır. Her iki amino asidin kimyasal yapısından hareketle bu değişimin biyolojik aktivite kaybı olmadan neden mümkün olduğunu açıklayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1** N-ucundan C-ucuna doğru dizi, **Leu-enkefalin** olarak adlandırılan **Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu** şeklindedir.

SMILES: N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

- **8.2** N-ucundan dizi tayininde kullanılan türevler şunlardır:

Tirozinin amino azotu ile dinitrofenil halkası arasında doğrudan bir bağ bulunan **N^α-(2,4-dinitrofenil)-L-tirozin**.

SMILES: N(c1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O

Sülfonamid bağı içeren **N^α-dansil-L-tirozin**. Dansilin yaygın tanımı kullanıldığında:

SMILES: CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)cccc12

Dansil türevleri **güçlü floresans gösterir**; bu, çok daha duyarlı saptamaya ve dolayısıyla daha az miktarda peptitle dizi tayinine olanak tanır. Basılı metindeki dansil konum numaraları aşağıda ele alınmıştır.

- **8.3 L-Lösin**, N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O, ve **L-metiyonin**, N[C@@H](CCSC)C(=O)O, benzer hacimlerde, yüksüz ve ağırlıklı olarak hidrofobik yan zincirlere sahiptir. Bu nedenle birinin diğerinin yerini alması, biyolojik aktivite için gerekli etkileşimleri koruyabilir.

Çözüm

8.1 — Dizinin belirlenmesi

Amino asit bileşimi şöyledir:

Kalıntı	Pentapeptitteki sayısı	Serbest amino asit: adı ve SMILES gösterimi
Gly	2	Glisin: <chem>NCC(=O)O</chem>
Leu	1	L-Lösin: <chem>N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O</chem>
Phe	1	L-Fenilalanin: <chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>
Tyr	1	L-Tirozin: <chem>N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O</chem>

DNFB, serbest **N-ucundaki amino grubu** ile tepkimeye girer. Bu nedenle hidrolizden sonra tirozin türevinin saptanması, **Tyr'nin N-ucunda** olduğunu gösterir.

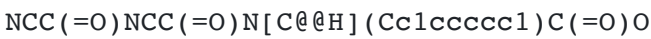
Kimotripsin, aromatik bir kalıntının C-ucu tarafındaki bağı keser. Buradaki aromatik kalıntılar Tyr ve Phe'dir.

1. N-ucundaki Tyr'nin hemen ardından bağı kesilmesi, serbest Tyr açığa çıkarır.
2. Serbest Leu, **C-ucundaki kalıntı** olmalıdır: zincirin iç kısmındaki bir Leu, tek bir amino asit olarak açığa çıkamaz; çünkü bunun için Leu'dan sonraki bağı kesilmesi gerekir ve bu, belirtilen özgüllüğe aykırıdır.
3. Dolayısıyla uçtaki Leu'nun hemen önündeki bağı, aromatik bir kalıntıdan sonra gelmelidir. Tyr zaten N-ucunda olduğundan bu kalıntı Phe'dir.
4. Geriye kalan parça iki Gly ve bir Phe içerir. Phe bu parçanın sonunda bulunmak zorunda olduğundan dizisi **Gly–Gly–Phe** şeklindedir.

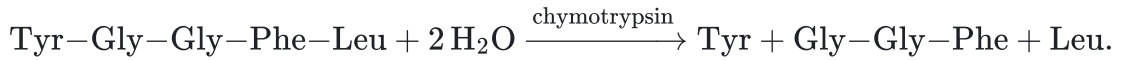
Böylece bağların kesilme düzeni şöyledir:



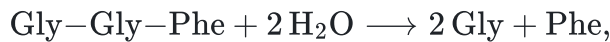
Daha küçük peptit, **glisilglisil-L-fenilalanindir**:



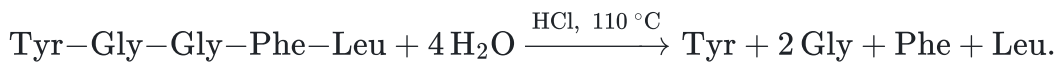
Hidroliz edilen her peptit bağı için bir **su**, **O**, molekülü tüketilir. Uçları serbest olan peptitler için dizi kısaltmaları kullanıldığında, denkleştirilmiş enzimatik hidroliz tepkimesi şöyledir:



Daha küçük peptidin hidrolizi şu ürünleri verir:



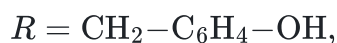
bu da gözlenen 2 : 1 oranıyla uyumludur. Başlangıçtaki peptidin tam hidrolizinde dört peptit bağı kırılır:



Bu denkleştirmelerde nötr moleküler biçimler kullanılmıştır; kuvvetli asidik hidroliz karışımında amino grupları protonlanmış hâldedir.

8.2 — Yapılar ve dansillemenin avantajı

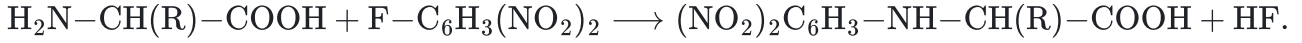
R, tirozinin yan zincirini gösterebilir:



burada fenolik OH, CH₂ grubuna göre **para** konumundadır.

DNFB türevi. Kullanılan reaktif **1-floro-2,4-dinitrobenzen**, Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-], bileşiğidir.

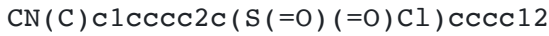
Amino azotu, nükleofilik aromatik süstitüsyon yoluyla florun yerini alır. Nötr biçimler için tepkime şöyledir:



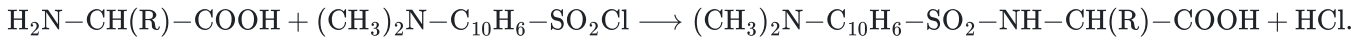
Biçimsel yan ürün **hidrojen florür**, F, olup türevlendirme sırasında baz tarafından nötrleştirilir.

Ürünü çizmek için tirozinin amino azotunu, **2 ve 4 konumlarında** nitro grupları taşıyan bir benzen halkasının 1 numaralı karbonuna doğrudan bağlayınız. Azot üzerinde bir hidrojen kalır ve bu N^α -işaretli yapıda tirozinin fenolik hidroksil grubu korunur.

Dansil türevi. Yaygın olarak kullanılan **dansil klorür**, diğer adıyla **5-(dimetilamino)naftalen-1-sülfonil klorür**, şu SMILES gösterimine sahiptir:



Amino azotu, kükürde bağlı klorun yerini alarak bir sülfonamid oluşturur:



Biçimsel yan ürün **hidrojen klorür**, Cl, olup aynı şekilde baz tarafından nötrleştirilir.

Yaygın tanıma uygun dansiltirozini çizmek için dimetilamino grubunu naftalenin **5** numaralı karbonuna, sülfonil grubunu ise **1** numaralı karbonuna yerleştiriniz. Sülfonil grubu iki S=O bağına ve tirozinin amino azotuna uzanan bir S—NH bağına sahiptir.

Peptit dizi tayininde bu tepkimeler, kalıntı hâlâ peptidin bir parçasıyken N-ucundaki azotu işaretler. Ardından yapılan hidroliz, işaretli amino asidi açığa çıkarır.

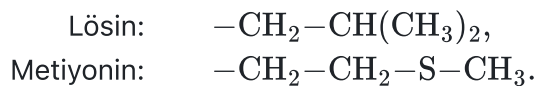
Dansillemenin avantajı, renkli dinitrofenil türevlerine göre çok daha düşük derişimlerde saptamaya olanak tanıyan **güçlü floresansıdır**.

Soru metninde ise **5-(dimetilamino)naftalen-4-sülfonil** belirtilmiştir. Bu ifade harfiyen alındığında, iki süstitüentin peri konumlarında olduğu farklı bir konum izomerini verir. Buna karşılık gelen N^α -[**5-(dimetilamino)naftalen-4-sülfonil**]-L-tirozin şöyledir:



8.3 — Metiyonin neden lösinin yerini alabilir?

Yan zincirler şöyledir:



Her ikisi de benzer büyüklükte, esnek ve ağırlıklı olarak hidrofobik gruplardır. Metiyonin, yan zincire yük kazandırmayan **yüksüz bir tiyoeter** içerir.

Bu yer değişimi peptit omurgasını korur ve reseptörde benzer hidrofobik temasların sürmesini sağlayabilir. Dolayısıyla uçtaki lösinin metiyoninle değiştirilmesinin ağrı kesici aktiviteyi koruması kimyasal açıdan makuldür.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.